

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08239263 A

(43) Date of publication of application: 17.09.96

(51) Int. Cl

C04B 35/46

H01B 3/12

H01P 7/10

(21) Application number: 07066979

(71) Applicant: FUJI ELELCROCHEM CO LTD

(22) Date of filing: 01.03.95

(72) Inventor: NOYORI YOSHINARI
SUZUKI YASUO

(54) PRODUCTION OF LOW TEMPERATURE
SINTERED DIELECTRIC PORCELAIN

TiO₂-Nd₂O₃ high dielectric constant material, controlling the average particle diameter of the powdery material to $\leq 0.1\mu\text{m}$, and subsequently calcining the controlled mixture at 880-1000°C so as to give a relative density of $\approx 95\%$. The high dielectric constant material has a composition comprising 10-16mol.% of BaO, 67-72mol.% of TiO₂ and 16-18mol.% of Nd₂O₃ as main components, and has a composition comprising 7-10wt.% of Bi₂O₃, and 0.3-1.0wt.% of Al₂O₃ as auxiliary components. The glass material has a composition comprising 45-70wt.% of ZnO, 5-13wt.% of B₂O₃, 7-40wt.% of SiO₂, and 8-20wt.% of Al₂O₃.

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a dielectric porcelain capable of being sintered into various dielectric parts containing inner electrodes at low temperature (the low temperatures not damaging the inner electrodes), easy in the control of the dielectric constant because of being little in the change of the dielectric constant, and expressing a high dielectric constant.

CONSTITUTION: A method for producing a low temperature sintered dielectric porcelain comprises adding 3-20vol.% of a glass material to a calcined BaO-

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239263

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl.⁶

C 04 B 35/46
H 01 B 3/12
H 01 P 7/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 04 B 35/46
H 01 B 3/12
H 01 P 7/10

C
3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平7-66979

(22)出願日 平成7年(1995)3月1日

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 野寄 佳成
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 靖生
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

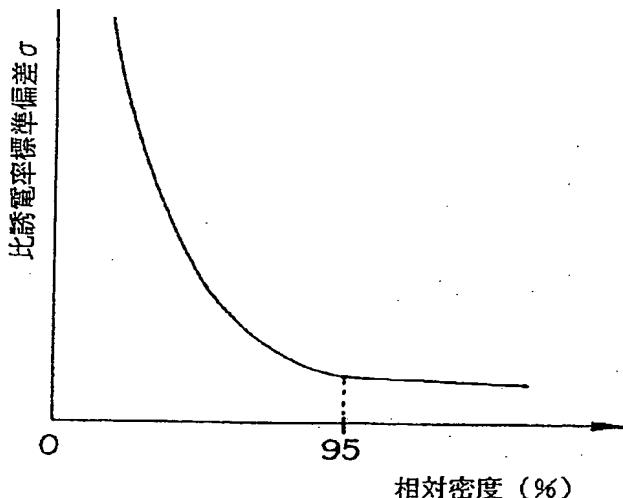
(74)代理人 弁理士 茂見 穣

(54)【発明の名称】 低温焼結誘電体磁器の製造方法

(57)【要約】

【目的】 内部電極材を含んだ構造の各種の誘電体部品を低温(内部電極材に損傷を与えない温度)で焼結でき、比誘電率の変動が少ないために調整が容易で、且つ高誘電率を呈する誘電体磁器を製造する。

【構成】 仮焼済みの $BaO-TiO_2-Nd_2O_3$ 系の高誘電率材料に、ガラス材料を3~20容積%添加し、粉体の平均粒径を0.1 μm 以下に調整して、880~1000°Cで焼成して相対密度を95%以上にする。高誘電率材料は、主成分として BaO が10~16モル%、 TiO_2 が6.7~7.2モル%、 Nd_2O_3 が1.6~1.8モル%の組成を有し、副成分として Bi_2O_3 を7~10重量%、 Al_2O_3 を0.3~1.0重量%含有するものである。ガラス材料は、 ZnO が4.5~7.0重量%、 B_2O_3 が5~13重量%、 SiO_2 が7~4.0重量%、 Al_2O_3 が8~20重量%の組成である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分としてBaOが10～16モル%、TiO₂が67～72モル%、Nd₂O₃が16～18モル%の組成を有し、それに対し副成分としてBi₂O₃を7～10重量%、Al₂O₃を0.3～1.0重量%含有している仮焼済みのBaO-TiO₂-Nd₂O₃系の高誘電率材料に、ZnOが4.5～7.0重量%、B₂O₃が5～13重量%、SiO₂が7～40重量%、Al₂O₃が8～20重量%である組成の既にガラス化されている材料を、前記BaO-TiO₂-Nd₂O₃系の高誘電率材料に対して3～20容積%添加し、粉体の平均粒径を0.1μm以下に調整して、880～1000°Cで焼成し相対密度を95%以上にすることを特徴とする低温焼結誘電体磁器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主にマイクロ波帯において積層構造の共振器等に使用する高誘電率誘電体磁器の製造方法に関するものである。更に詳しく述べると、Bi₂O₃とAl₂O₃を含有するBaO-TiO₂-Nd₂O₃系の高誘電率材料に対して、ZnO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃系のガラス材料を添加して微粉碎処理を施すことにより、誘電体磁器組成物の低温焼結化と誘電特性の安定化を図る技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、自動車電話や携帯電話など、マイクロ波を利用した移動体通信用機器では、フィルタ等の材料として誘電体磁器が使用されている。この種の誘電体フィルタとしては、小形化、共振器のQ、及び高信頼性の観点から、1/4波長同軸共振型が多用されている。これは誘電体ブロックに单一又は複数の貫通孔を形成して焼成し、その貫通孔の内面及び誘電体ブロックの外面（5面）にメタライズ層を形成する構成である。この貫通孔を備えた誘電体ブロックは、通常の粉末成形技術によって作製している。

【0003】 最近、表面弹性波フィルタの出現、並びに機器の小形化が進むにつれて、これら誘電体フィルタについても、より一層の小形化への要望が強まっている。誘電体フィルタを小形化するには、材料の比誘電率を大きくする必要があり、そのため各種の高誘電率誘電体材料が開発されつつある。その一例としては、本願出願人が先に出願したBaO-TiO₂-Nd₂O₃-Bi₂O₃-Al₂O₃系誘電体磁器組成物がある（特開昭63-117958号）。これら一般の誘電体磁器組成物では、1300°C程度の通常焼成によってはじめて所望の誘電特性が得られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 誘電体フィルタの小形化は、理論的には比誘電率の増加によって達成できるも

の、他方においては形状及び製法上の制約から、その実現が困難になりつつあるのが現状である。通常、前記のように粉末プレス成形（圧縮成形）技術によって誘電体ブロックを製作するが、それが縦横3mm×3mm以下というように小さくなると、誘電体ブロックの中心に貫通孔を有する構造をプレス成形することは極めて困難になる。押出成形法によれば、そのような小形孔あきブロックの成形は可能であるが、成形密度が上がり、所望の特性が得られない。その他、小さな貫通孔の内面にメタライズすることが出来なくなるという問題もある。更に、たとえ小孔へのメタライズが可能になり共振器を製作し得たとしても、それを並べてフィルタを構成する際、組み立て及び調整が困難になる。

【0005】 このような技術的課題は、例えば積層型ストリップ線路フィルタによって解決できると考えられる。このフィルタは、誘電体セラミックスをシート状にして何枚も積層し、内部電極はシートにスクリーン印刷し、外部電極もスクリーン印刷して、シートを切断して焼結することで構成する。このためには、内部電極材による電極パターンが崩れない温度で焼結できる高誘電率の誘電体磁器組成物が必要となる。また、そのような低温焼結材料が開発されれば、他の構造の誘電体フィルタ等も開発できる可能性が生じる。

【0006】 誘電体磁器組成物の低温焼結化を図る技術として、ガラス材料を添加する技術が開発されている

（特願平5-239041号）。そこではSiO₂-B₂O₃-BaO系のガラス材料を用いている。一般にガラス材料を添加することによる利点は低温焼結が可能になることであるが、反面、ガラス材料の添加によって比誘電率が低下する問題が生じる。また低温焼結における問題点は、焼結材料の相対密度が低く、そのために焼結した誘電体磁器の比誘電率が変動することである。因に、上記組成のガラス材料を用いた場合には、焼成温度が1000°Cでは相対密度は93%程度である。

【0007】 本発明の目的は、上記のような技術的課題を解決し、内部電極材を含んだ構造の各種の誘電体部品を低温で（内部電極材に損傷を与えない温度で）焼結でき、比誘電率の変動が少ないために調整が容易で、且つ高誘電率を呈する誘電体磁器の製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、主成分としてBaOが10～16モル%、TiO₂が67～72モル%、Nd₂O₃が16～18モル%の組成を有し、それに対し副成分としてBi₂O₃を7～10重量%、Al₂O₃を0.3～1.0重量%含有している仮焼済みのBaO-TiO₂-Nd₂O₃系の高誘電率材料に、ZnOが4.5～7.0重量%、B₂O₃が5～13重量%、SiO₂が7～40重量%、Al₂O₃が8～20重量%である組成の既にガラス化されている材料を、前記B

$\text{BaO-TiO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 系の誘電体材料に対して 3 ~ 20 容積% 添加し、粉体の平均粒径を 0.1 μm 以下に調整して、880 ~ 1000°C で焼成し相対密度を 95% 以上にする低温焼結誘電体磁器の製造方法である。なお、組成を示す数値範囲（モル% 及び重量%）の両端、及び焼成温度範囲の両端は、全ての場合に本発明の範囲内に含まれている。

【0009】ベースとなる Bi_2O_3 と Al_2O_3 を含有する $\text{BaO-TiO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 系の誘電体材料は、それ自身、高誘電率を呈する誘電特性をもつ。しかし、それ単独で良好な特性を発現させるためには 1300°C 程度以上の高温での通常焼成を行わねばならない。内部電極材として、例えば Cu （銅）あるいは Ag （銀）を用いると 1000°C 程度の焼成温度に耐えられる。因に、 Cu （銅）の融点は 1083°C、 Au （金）の融点は 1063°C である。なお Ag （銀）の融点は 960°C であるが、誘電体材料の内部に Ag を埋設して焼成した場合、1000°C で焼成しても内部の銀電極パターンは崩れないことが分かっている。従って、1000°C 以下で焼結できれば、内部電極材を含んだ誘電体成形物を焼成して、誘電体部品を製造できることになる。

【0010】このような低温焼結化のため、本発明では、ベースとなる Bi_2O_3 と Al_2O_3 を含有する $\text{BaO-TiO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 系の誘電体材料に対して、 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス材料の添加と、材料の微粉化という手法を採用している。

【0011】 $\text{BaO-TiO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 系の誘電体材料において、各成分範囲を限定した理由は、材料自体の最良の特性を発現させるためであり、次の通りである。主成分である BaO は、10 モル%未満では比誘電率が小さくなり、16 モル%を超えると温度係数が大きくなる。 TiO_2 は、67 モル%未満では焼結性が悪くなり、72 モル%を超えると温度係数が大きくなる。 Nd_2O_3 は、16 モル%未満では温度係数が悪く、18 モル%を超えると比誘電率が小さくなる。また副成分である Bi_2O_3 は、7 重量%未満では温度係数の改善効果が小さく、10 重量%を超えると焼結性が悪くなる。 Al_2O_3 は、0.3 重量%未満では Q 及び温度係数の改善効果が少なく、1.0 重量%を超えると比誘電率が小さく Q が減少する。

【0012】次にガラス材料は、高誘電率材料を低温焼結化するためのものであるが、種々の組成系のガラスについて実験を行った結果、 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のガラス材料の適量添加が焼結磁器の相対密度（実際の密度／理論密度）の向上に有効であることが分かった。各成分範囲の限定は次の理由による。 ZnO は、4.5 重量%未満では相対密度が低下するし、7.0 重量%を超えると比誘電率が小さくなる。 B_2O_3 は、5 重量%未満では Q が低くなり、13 重量%を超えると相対密度が低くなる。 SiO_2 は、7 重量%未満

では温度係数改善の効果が少なく、4.0 重量%を超えると相対密度が低くなる。 Al_2O_3 は、8 重量%未満では Q が低くなり、2.0 重量%を超えると比誘電率が小さくなる。このようなガラス材料を、母材である $\text{BaO-TiO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 系の誘電体材料に対して 3 ~ 20 容積% 添加することで、880 ~ 1000°C の適当な温度で焼成した時に、相対密度 95% 以上を達成することができる。ガラスの添加量が 3 容積%未満では低温焼結化せず、2.0 容積%を超えると比誘電率が低下してしまう。

【0013】実験の結果、相対密度に対する比誘電率標準偏差 σ の関係をプロットすると、図 1 に示すように、相対密度が低い領域では比誘電率の標準偏差 σ は大きく、それに反比例するように相対密度が高い領域（相対密度がほぼ 95% 以上）では比誘電率の標準偏差 σ は小さくなり、比誘電率が安定することが分かった。材料の比誘電率は製作する共振器の共振周波数と密接な関係を有し、比誘電率の変動が生じないということは共振周波数の安定を意味する。つまり比誘電率が安定した領域で誘電体磁器を製造できることは、製作した誘電体共振器の特性が所望の範囲に収まり、調整が少なくて済むため製作にとって有利となる。

【0014】更に本発明において材料の平均粒径を 0.1 μm 以下に調整するのは、反応性を高めて低温焼結化を促進するためである。そこで、例えば横置き型の媒体攪拌ミルを用い、攪拌粉碎用ボールに径の小さい（1 mm 以下）ものを、大量に（容器の 80% 程度まで）使用して行う。縦型であると、粉体が下に沈んで充分細かく粉碎できないからである。材料粉体の粒径は粉碎時間で制御できる。微粉になって比表面積が大きくなった時の粉体流動性を上げるため、必要に応じて分散剤を添加することも有効である。因に、従来の通常焼成を行っていた誘電体磁器組成物の場合は、平均粒径で約 0.8 μm 程度であった。

【0015】

【作用】前記のように、ベースとなる Bi_2O_3 と Al_2O_3 を含有する $\text{BaO-TiO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 系誘電体材料は、それ自身、高誘電率を呈する誘電特性をもつが、良好な誘電特性を発現させるためには 1300°C 程度以上の通常焼成を行わねばならない。しかし、その誘電体材料に対して、 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のガラス材料を適量添加すること、及び材料を微粉化することとの相乗効果によって、低温（1000°C 以下）での焼結が可能となり、しかもマイクロ波特性並びに比誘電率がさほど低下することもない。これによって、内部電極材を含む誘電体部品を焼結することが可能となる。また相対密度 95% 以上を達成でき、製造する誘電体磁器の比誘電率の変動がなくなり、誘電体共振器の周波数のバラツキが抑えられる。

【0016】

【実施例】実施した誘電体磁器の製作フローは次の通りである。

①配合

仮焼が終了した、副成分として $B_{i2}O_3$ と $A_{i2}O_3$ を含有する $BaO-TiO_2-Nd_2O_3$ 系の高誘電率材料に、予めガラス化した $ZnO-B_2O_3-SiO_2-A_{i2}O_3$ 系のガラス材料を 3~20 容積%の範囲で添加した。

②粉碎

媒体攪拌ミルにより粉碎した。粉碎に使用したボールは、直径 1mm 以下の部分安定ジルコニア製である。粉碎粉体の平均粒径は、粉碎時間によって制御し、粒径は走査型電子顕微鏡により観察した。なお、微粉化することによる凝集を防止するため、必要に応じて分散剤を適量添加した。

③乾燥

粉碎した粉体を乾燥し、これによって低温焼結用の材料粉体を得た。

④造粒、成形、焼成

その後の工程は、従来方法と同様であり、バインダーを加えて造粒し、所定形状にプレス成形した後、所定温度で焼成した。

【0017】実験結果を表 1 に示す。A~S で示す組成区分は、材料の組成（高誘電率材料及びガラス材料）が同じものをまとめたものである。例えば組成区分 A のグループのなかには 5 種の試料についての結果が示されているが、これらは組成は全て同じであるが、ガラス材料の添加比率や焼成温度等の製造条件が異なっているものである。比誘電率及び Q_f の測定は、平行導体板型誘電体共振器法（測定周波数： 6 GHz）で行い、相対密度は体積と重量から測定した。良否判定の基準で○（良品）と判定したのは、相対密度 95% 以上にでき、フィルタ等の材料として特に問題の生じない Q_f が 1500 (GHz) 以上、 τ_f が ± 15 (ppm) 以内となる材料である。

【0018】

【表 1】

組成区分	Ba-Ti-Nd系高誘電率材料			誘電体 ガラス	ガラス材料			焼成 温度 °C	誘電特性			良否 判定			
	BaO TiO ₂ Nd ₂ O ₃		Bi ₂ O ₃ Al ₂ O ₃		ZnO B ₂ O ₃ SiO ₂ Al ₂ O ₃				比誘電率/相対密度	Qf GHz	τ_f ppm				
	モル%		重量%	容積比	重量%										
A	15	69	16	8	0.3	80/20	45	7	40	8	900	54/99	2600	+11	○
	15	69	16	8	0.3	80/20	45	7	40	8	930	55/99	2400	+12	○
	15	69	16	8	0.3	95/5	45	7	40	8	900	65/89	3800	+10	×
	15	69	16	8	0.3	95/5	45	7	40	8	930	71/93	4000	+8	×
	①15	69	16	8	0.3	97/3	45	7	40	8	1000	85/98	2000	+6	○
	B	15	69	16	8	0.3	95/5	50	40	5	5	930	63/85	1500	-10
C	15	69	16	8	0.3	95/5	80	10	5	5	930	68/85	900	-11	×
D	15	69	16	8	0.3	95/5	60	13	7	20	930	72/95	3300	-9	○
E	15	69	16	8	0.3	85/15	70	7	11	12	1000	54/99	2800	+9	○
	15	69	16	8	0.3	95/5	70	7	11	12	880	69/95	4100	-2	○
	15	69	16	8	0.3	95/5	70	7	11	12	900	73/97	3500	-4	○
	②15	69	16	8	0.3	95/5	70	7	11	12	930	75/99	3000	-6	○
	15	69	16	8	0.3	97/3	70	7	11	12	930	78/97	3500	-9	○
F	15	69	16	8	0.3	95/5	60	10	20	10	900	65/90	3400	-8	×
	15	69	16	8	0.3	95/5	60	10	20	10	930	72/95	3200	-6	○
G	15	69	16	8	0.3	95/5	60	5	25	10	1000	74/96	2700	-4	○
H	15	69	16	9	0.5	95/5	70	7	11	12	930	73/97	2000	-3	○
I	15	69	16	9	0.5	95/5	45	7	40	8	1000	76/95	3200	+5	○
J	10	72	18	7	1.0	95/5	45	7	40	8	900	43/82	2000	+3	×
	10	72	18	7	1.0	95/5	45	7	40	8	930	52/89	3400	+10	×
	10	72	18	7	1.0	95/5	45	7	40	8	1000	62/95	2900	+8	○
K	10	72	18	7	1.0	95/5	50	40	5	5	930	59/85	2900	-9	×
L	10	72	18	7	1.0	95/5	70	7	11	12	930	58/88	3000	+9	○
	10	72	18	7	1.0	90/10	70	7	11	12	1000	57/96	3400	+8	○
M	10	72	18	7	1.0	80/20	60	5	25	10	1000	52/97	1800	+14	○
N	14	70	16	9	0.3	90/10	45	7	40	8	1000	65/96	1500	-10	○
O	14	70	16	9	0.3	95/5	70	7	11	12	930	68/90	2000	-8	×
	14	70	16	9	0.3	95/5	70	7	11	12	1000	75/98	2500	-6	○
P	14	70	16	9	0.3	95/5	50	40	5	5	930	61/85	2600	-11	×
Q	16	69	16	10	0.3	90/10	70	7	11	12	1000	63/97	2400	+12	○
R	16	69	16	10	0.3	90/10	45	7	40	8	1000	65/97	3000	+10	○
S	16	67	17	9	0.3	90/10	70	7	11	12	1000	60/95	3100	+9	○

【0019】同じ材料組成で比較すると（例えば組成区分A）、ガラス材料の添加比率が多ければ焼成温度が低くても相対密度は向上するが、誘電特性は低くなる傾向にある。つまり相対密度が低い場合には、焼成温度を高くすることで、特性を改善することができる（組成区分F, J, O参照）。内部電極パターンの損傷防止の観点から焼成温度の上限が決まっており、また誘電特性との兼ね合いでガラス添加比率が定まっているので、相対密

度95%以上を達成するためには、本発明で規定するような組成範囲内とする必要がある。

【0020】図1に示すように、相対密度に対する比誘電率標準偏差の関係をみると、相対密度が低い領域では比誘電率標準偏差 σ は大きいが、相対密度が高くなるにつれて反比例するようによく比誘電率標準偏差 σ は小さくなり、相対密度が95%以上になると比誘電率は安定する。材料の比誘電率は製作する共振器の共振周波数と密

接な関係を有するから、比誘電率の変動が生じないということは共振周波数が安定していることを意味する。つまり、比誘電率が安定した領域で誘電体磁器を製造できることになり、このことは製作した誘電体共振器の特性が所望の範囲に收まり、調整が少なくて済むために製作にとって極めて有利となる。

【0021】本発明では、1000°C以下の焼成で、良好な誘電特性が得られる。特に試料①の条件では、1000°Cの焼成温度で相対密度98%、比誘電率8.5を達成した。Ag(銀)の融点は960°Cであるが、内部電極材にAgを用いて誘電体材料を積層して焼成した場合、1000°Cで焼成しても内部電極パターンの崩れが

生じないことが分かっている。その点から見ても、この試料①の条件で得られる誘電体磁器は有用である。更に試料②の条件では、銀の融点以下である930°Cの焼成で相対密度99%が達成された。従って、この試料②の条件で得られる誘電体磁器は、特に低い温度で焼結可能な材料として極めて有用である。

【0022】また高誘電率誘電体材料に対するガラス添加と微粉化の効果について、最適条件で比較検討した結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

使用材料	ガラス添加量	粉体	焼成温度(°C)	相対密度%	比誘電率
高誘電率材料のみ	0容積%	通常粉	1620	100	9.2
高誘電率材料のみ	0	微粉	1470	99	9.0
高誘電率材料+ガラス材料	3	通常粉	1490	99	8.6
高誘電率材料+ガラス材料	3	微粉	1000	98	8.5
高誘電率材料+ガラス材料	10	通常粉	1290	99	7.0

【0024】なお、表2において、通常粉とは従来と同様の平均粒径(約0.8μm程度)の粉体をいい、微粉とは0.1μm以下に調整した粉体をいう。この結果から次のことが分かる。高誘電率材料のみでは微粉化しても焼成温度の低下は150°C程度であり、ガラス材料を添加しても(3容積%)焼成温度の低下は130°C程度に過ぎない。更に、通常粉を用いた場合は、ガラス材料を10容積%添加しても焼成温度は1290°Cであり、1000°C以下には到底ならない。しかし、本発明のように、ガラス材料を加えると同時に微粉化すると、大幅に(約620°Cも)焼成温度を低下させることができる。

【0025】

【発明の効果】本発明は上記のように、1000°C以下の焼成でも、充分な誘電特性が得られるため、内部電極材(Ag, Au, Ag-Pdなど)を含んだ誘電体部品を成形し、そのまま焼成することができる。これによって、例えば積層ストリップ線路型誘電体フィルタのような小形誘電体部品を製作することが可能となる。また本発明により得られる誘電体磁器は、比誘電率の変動が少ないために、製作した小形誘電体部品の調整も容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る誘電体磁器の一例の相対密度と比誘電率標準偏差の関係を示すグラフ。

【図1】

